

全球变化研究中化学海洋学的几个新领域

宋金明

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

本文阐述 IGBP(国际地圈生物圈计划), JGOFS(全球海洋通量联合研究), WOCE(世界海洋环流实验)等计划中化学海洋学研究内容及当前的研究进展, 重点讨论当今化学海洋学最新领域即海洋中溶解有机碳、新生产和化学示踪物质的研究, 对化学海洋学研究现状和发展趋势进行评论。

1 IGBP, JGOFS, WOCE 计划中的化学海洋学

IGBP 其目标是描述了解控制整个地球系统作用的物理、化学和生物过程, 出现在地球系统中支持生命的独特环境变化, 人类活动对这些基本过程及变化的影响方式等^[1]。IGBP 的实施时间是 1990~2010 年, 确定的核心研究计划之一就是海洋生物地球化学过程, 包括海

洋碳循环特征及其与限制生物生产力和影响气候其他元素循环的关系;人类活动对海岸区生物系统的影响;生物地球化学循环与物理气候系统的关系。重点研究海区包括北大西洋,东亚-北太平洋区域等。在这些区域中,海岸带中陆-海相互作用(LOICZ, 1993~2003年实施)及全球海洋真光层研究(GOEZS, 1995~2006年实施)是其中心研究内容。定量描述近海海域通过生物地球化学耦合影响全球气候的物理、化学和生物学特征,改进对透光层环境与初级生产力之间相互作用的认识。

海洋生物地球化学过程部分是通过海洋初级生产来体现的,全球变化改变海洋生物地球化学循环,而海洋生物地球化学循环又反过来影响全球变化过程,但这些影响程度需要用化学海洋学手段来研究,具体地说就是研究碳及生源要素的海洋生物地球化学循环,这种循环受到风场、水温、环流、 CO_2 在水中平衡及转换速度、真光层内的光合作用及生物在海洋中固碳和转移碳过程、浮游植物的演替、生物量、细菌量及其活动、浮游动物的摄食、昼夜垂直移动、日照、跃层、营养盐的补充等影响,研究其联系过程必然要通过化学海洋学参数来定量解决^[2,3]。IGBP 研究的重要化学特征之一是海域初级生产力的研究。

JGOFS 其目的是在全球尺度上确定认识控制海洋中碳及生源要素海洋通量变化过程,估价其在大气、海底、陆架界面交换。其中心研究内容是研究碳体系及生源要素的通量及时空分布规律,了解碳各种形态间相互转化的生物、化学过程,在海洋中停留时间、生物利用能力、食物链传递结构及生物地球化学循环速率。可以看出化学海洋学是 JGOFS 研究中的核心。其重要研究内容是海水中溶解有机碳(DOC)和新生产(NP)。

WOCE 研究水柱的物理化学特性及海洋对全球气候体系的作用^[4],其显著特点是用化学示踪物质(CT)研究水团与环流结构,而且化学示踪物质比其水文参数更为重要。可以看出 WOCE 计划中化学海洋学手段的重要性。

2 全球变化研究对化学海洋学分析技术的要求

全球变化的研究对化学海洋学的分析技术提出了更高的要求。表 1 是 JGOFS 和 WOCE 及常规海洋调查中海洋化学项目精度的比较^[3,12,15],由此可以看出几

表 1 全球变化研究对海洋化学分析的精度要求

JGOFS		WOCE		常规海洋调查	
项目	误差	项目	误差	项目	误差
溶解氧(ml/kg)	0.02	溶解氧(ml/kg)	0.01	溶解氧(ml/kg)	0.03
NO_3^- (%)	0.7	NO_3^- (%)	0.2	NO_3^- (%)	15
PO_4^{3-} (%)	0.5	PO_4^{3-} (%)	0.4	PO_4^{3-} (%)	5
SiO_3^{2-} (%)	0.8	SiO_3^{2-} (%)	0.2	SiO_3^{2-} (%)	5
pH	0.01	H(%)	2.5	pH	0.02
ALK($\mu\text{eq/L}$)	3	He(%)	0.2	ALK($\mu\text{eq/L}$)	50
P_f (%)	0.05	CFCs(%)	1	T(°C)	0.2
DIC(%)	0.04	T(°C)	0.002	S	0.02
PIC(%)	5	S	0.002	NO_2^- (%)	5
POC(%)	2	^{14}C (pmol/ml)	0.025	NH_4^+ (%)	20
DOC(%)	0.1	^{85}Kr (%)	10	/	/
溶解钙(%)	0.05	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	0.02	/	/
叶绿素-a(%)	1	^{39}Ar (%)	5	/	/
NP($\text{mg/m}^2 \cdot \text{d}$)	0.1	^{228}Ra (%)	5	/	/

个显著特点:(1)JGOFS 和 WOCE 计划对化学项目分析精度要求提高了;(2)大量增加了对生物、物理起关键作海洋科学,1993年7月,第4期

用的参数,如在 JGOFS 中增加了各种形式的碳的测定,特别是 DOC 和新生产 NP,对了解海洋生物地球化学过

程有非常重要作用,在 WOCE 增加了化学示踪灵敏物质氟利昂(CFCs, 氚(^3H)、氦(^3He)、 ^{14}C 等测定,它们对研究海洋环境、水团运动有重要作用,而且这些参数测定精度要求很高,为了达到分析的高准确度和灵敏度,要求化学海洋学分析采用更精密的仪器,更灵敏的方法,从这种意义上来说,这些国际计划的实施大大促进了海洋分析化学的发展。

3 全球变化研究中几个重要的化学海洋学问题

全球变化的研究促进了化学海洋学的发展,使化学海洋学与其他学科的联系更加密切,由此产生了化学海洋学一系列新理论、新概念、新方法和新的研究领域。

表 2 海区的 f 比值

海区	f 比值(%)	研究方法
Sargasso Sea near Bermuda	8.3	βNO_3
NE Pacific Coast, Seattle-Juneau	20.3	βNO_3
N Pacific, Vancouver-Honolulu	8.7	βNO_3
NW Atlantic, Georges	28.8	βNO_3
Bank-Caribbean	8.3	βNO_3
Bermuda, station S	39.5	βNO_3
NW Atlantic, Gulf of Maine	12.8, 9.7, 9.1	ST
NE. Pacific, VERTEX Site	8.8, 16.1	ST
(33°N, 139°W)	13.1, 18.3, 5.5	βNO_3
	18.6, 12.8, 17.0	βNO_3

注: βNO_3 指用 ^{15}N 标记法测得, ST 指用沉积物捕捉器测定通量计算而得。

3.1 初级生产力与新生产

初级生产力是单位时间内浮游生物生产的有机碳的量,其大小决定海洋生物贮量、分布。初级生产力原是化学海洋学一普通概念,IGBP 将其列为最重要的化学海洋学参数之一加以研究,其测定采用 ^{14}C 法。我国用 ^{14}C 测得的初级生产力的资料还很少,在大型的海洋普查中均未列入,仅有个别海区的零散资料。

NP 是与初级生产力相关联的一化学海洋学新概念,它是由 Dugdale 和 Goering (1967) 首次提出用于定量表达初级生产力与有机物沉降的关系^[6],最初 NP 被表达为自养生产来自于外源 NO_3^- 转化的部分,后来研究包括各种形式的氮。在长期连续的稳态条件下, NP 就成为初级生产力的有效输出量(以 C 或 N 表示),即等于真光

层中有机碳向深水海底输出的那部分,其输出量被外源的氮所平衡, NP 正比于自养碳的生产。定义 $f = \text{NP} / \text{总初级生产}$ (f 为百分数), NP 和 f 比值是研究海洋碳循环尤其是研究海洋-大气界面 CO_2 的净通量非常重要的工具,可提供重要信息。NP 通常用 ^{15}N 标记质谱法测定。

80 年代沉积物捕捉器的发展,直接测得 C, N 通量,继而可直接计算出 NP, 所以沉积物捕捉器成为测定 NP 更为时新的工具,可以长时间、大范围取得系列资料,这就能与卫星资料相对比,从而可以在全球范围内了解 NP 与总初级生产的关系。表 2 是 Knauer 等 (1990)^[9] 及 Dugdale 对太平洋及大西洋部分海区 f 比值的研究结果。

从表中可以看出,东北太平洋、西北大西洋海区有较高的新生产,如在东北太平洋新生产可达 $13 \sim 17 \text{g/m}^2 \cdot \text{a}$, 占总初级生产的 11~14%。

海区的 f 的平均值为 0.11, 由初级生产力就可近似估计算出 NP, 表 3 是东中国海近岸区(水深低于 20m) 初级生产力与新生产的估算结果。

从表中可以看出,长江口,莱州湾及福建沿岸海区初级生产和新生产在夏、秋季都较高,表明这些区域是海洋生物高富集区(鱼、虾等)。

新生产及 f 比值新概念的提出将为研究海洋生物地球化学循环提供重要信息,在我国海区新生产的实测研究还是空白,应不失时机地结合 JGOFS 计划实施开展这方面的研究,特别是中国陆架海区的研究。

3.2 溶解有机碳(DOC)

溶解有机碳在海洋碳循环中起着关键性的作用^[8~11]。海洋真光层内无机碳向生物有机碳的转移过程,首先是浮游植物利用海水中无机碳和生源要素,浮游动物摄食浮游植物,破碎的浮游植物一些细胞,加上浮游动物的排泄,又将碳释放到水中。如磷虾在摄食中将 16~21% 的 DOC 排放到水中,浮游植物在 2h 内可立即利用水中 DOC 的 10~30%, 死的生物颗粒在上层水中释放出的 DOC 占总 DOC 的 40~60%。当然 DOC 的释放还取决于生产者即生物种群的生长情况,涉及初级生产中的再生产和新生产。在真光层内,光合作用产生的 DOC 和一小部分其他来源的 DOC 又可被水中自由生活的异养微生物利用转化为 POC(微生物细胞),构成二次生产者。由此可见,DOC 的动力学在上层水(真光层)中食物链及碳循环中占据重要地位。

海水中溶解有机碳组成十分复杂,包括溶解的糖类(200~600 $\mu\text{g/L}$), 含氮的有机物(50~420 $\mu\text{g/L}$), 类脂化合物(5 $\mu\text{g/L}$ 左右), 维生素类及海水中腐植质。DOC 的测定方法各异,有干法氧化和湿法氧化;检测有电导、库

仑、火焰离子化、光度法多种。在海水中 DOC 浓度一般为 0.5~2.5mg/L,大多数为 1mg/L 左右^[4]。在 JGOFS 计划中 DOC 是一关键参数,其测定准确度要求 1~2μg

/L,所以建立标准的、不同实验室可互校的海水 DOC 分析方法成为迫切的研究课题。

表 3 东中国海近海岸区初级生产力与新生产(g/m²·a)

海区		初级生产力/新生产				
		2 月	5 月	8 月	11 月	平均
渤海	辽东湾	/	/	/	/	87.6/9.6
	渤海湾	25.6/2.8	37.6/4.1	101.1/11.1	26.3/2.9	47.8/5.3
	渤海南部(山东沿岸)	50.1/5.5	59.6/6.6	148.7/16.4	27.9/3.1	71.5/7.9
	莱州湾	73.4/8.1	155.5/17.1	245.3/27.0	121.9/13.4	148.9/16.4
	莱州湾西部	50.1/5.5	74.4/8.2	274.3/30.2	40.6/4.5	109.9/12.1
黄海	北黄海北岸	/	/	/	/	118.3/13.0
	北黄海南岸(山东沿岸)	167.5/18.4	90.2/9.9	21.5/2.4	33.9/3.7	78.1/8.6
	成山角(俚岛)	16.8/1.8	16.1/1.8	14.6/1.6	6.2/0.7	13.5/1.5
		(3 月)	(6 月)	(9 月)	(12 月)	/
东海	长江口及其附近海区	9.3/1.0	121.5/13.4	561.7/61.8	12.3/1.4	98.2/10.8
	福建沿岸	3.7/0.4	139.4/15.3	166.4/18.3	101.5/11.2	102.9/11.3

尽管 DOC 测定并未统一,其结果很难一同比较,但许多人进行过海水 DOC 的研究。最近 Romankevich 和 Ljutsarev(1990)对 Bengal 湾,Peruvian 上升流区,菲律宾海及南极地区海水中 DOC 进行了系统研究^[13],其结果见表 4。

表 4 海水中溶解有机碳(DOC)

海区	DOC 范围 (mg/L)	DOC 与深度的函数关系
Peruvian upwelling area	0.3~2.3	DOC=1.67-0.219logx -0.025(logx) ²
Philippina Sea	0.7~3.0	DOC=2.92-0.644logx
Antarctic area	0.9~2.6	DOC=1.52-0.094logx -0.008(logx) ²

注:x 单位为 m。

对 DOC 的研究重点是建立 DOC 取样与分析测定方法,以达到不同实验室同程序互校;研究 DOC 不同粒度化学同位素组成、生物活性和各粒度的年代;在河-海、气-海、海水-海底、海水-生物体界面各种生态环境中测定溶解、胶体 DOC 的分子量等。海水中溶解有机碳和海洋生物地球化学循环过程息息相关,对研究初级生产和新生产有重要作用。我国海水中 DOC 的资料还很少,仅在某个别海区如长江口、大亚湾等进行过调查,应全面海洋科学,1993 年 7 月,第 4 期

开展中国海溶解有机碳的研究。

3.3 化学示踪物质(CT)

化学示踪技术尤其是同位素示踪技术在化学、生物、地质科学上早有应用,应用于研究物理海洋大洋环流,水团运动是从 80 年代初才开始^[5,8,11,14]。研究海洋环流结构的化学示踪剂有两类,一类是自然界不存在,只是人为合成才进入全球循环的,其典型代表是氟利昂,如 F-11(CCl₃F),F-12(CCl₂F₂),这一类物质是本世纪 50 年代以后作为推动剂使用进入全球循环,一直到 70 年代中期氟利昂呈指数形式增加,70 年代中期后海水中浓度呈直线增加,为 0~10pmol/L。另一类示踪物质则是某些核素的放射性同位素,应用较多的有³H,³He,另外还有¹⁴C,⁸⁵Kr,¹⁸O,³⁹Ar,²²⁸Ra 等。一般³H 浓度以 TR 形式报告,TR=[³H]/[H],1TR=10⁻¹⁸其测定准确度为 2.5%或 0.05TR。³He 是³H 的衰变产物,以³He/⁴He 形式检测(R),在测定中有一大气标准,则

$$\delta_{^3\text{He}} = \left(\frac{R_{\text{样}} - R_{\text{大气}}}{R_{\text{大气}}} \right) \times 100$$

氚(³H)被水汽交换、河流输入及沉降以 HTO 形式进入海洋表层,由于 60 年代中期世界各国核武器试验,大气中³H 呈最大值。

He 同位素质谱灵敏度为±0.2%,在表层海水中 δ_{3He} 通常与大气溶解很接近平衡,约为-2%,其在海水

μ 范围为 $-10 \sim 100$ 。 ^3H 在海水中范围为 $-1 \sim 100\text{TR}$ 。

表 5 欧洲极地海区海水交换速度(a)

格陵兰海		挪威海	欧亚海盆		所用示踪剂	文献
格陵兰海表层水 交换为其底层水		格陵兰海底层水 交换为挪威海底层水	欧亚海盆底层水交 换为挪威海底层水			
表层	总交换	总交换	表层	总交换		
27~34	8~13	13~16	83~92	30~77	$\text{H}, ^3\text{He}, \text{F-11}$	[8]
26~31	/	97~107	/	/	$\text{H}, ^{14}\text{C}$	[11]
35~42	/	10~28	/	/	$\text{F-11}, \text{F-12}$	[5]
24~34	/	10~15	/	/	$\text{H}, ^{14}\text{C}, ^{85}\text{Kr}$	[14]

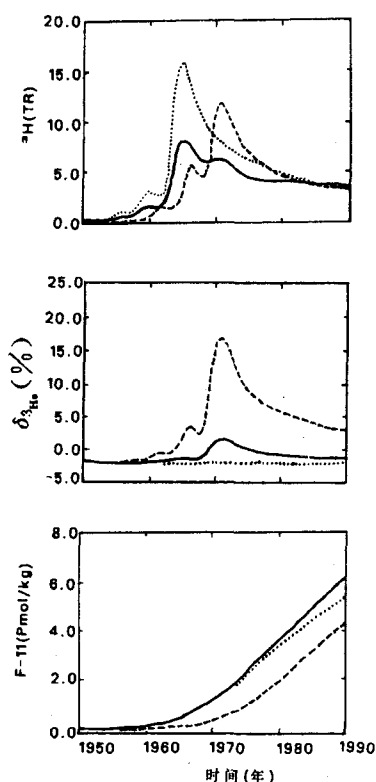


图 1 上层海水中 ^3H , ^3He , F-11 随年代分布的模式结果

——格陵兰海;挪威海; ----欧亚海盆

在 WOCE 计划中, 氟利昂, ^3H , ^3He 等是用来研究海洋环流最有力的工具, 近几年在物理海洋学中得到了广泛的应用, 其最大特点是可直接反映温盐水文参数不能得到的海水运动混合速度的信息, 为研究水团结构、大洋环流提供了新的研究手段。

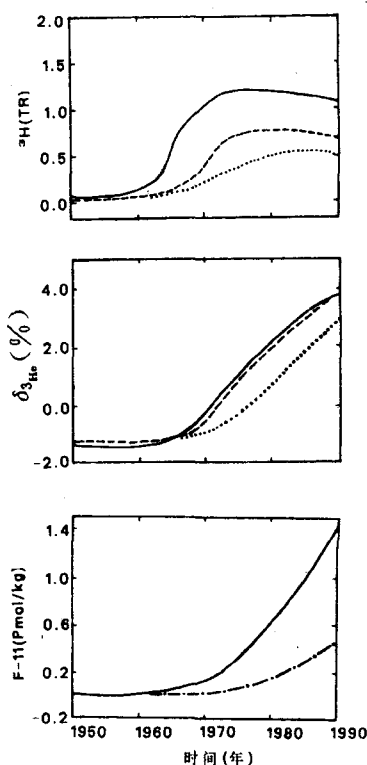


图 2 底层海水中 ^3H , ^3He , F-11 随年代分布的模式结果

——格陵兰海;挪威海; ----欧亚海盆

最近 Heinze 等(1990)^[8]对欧洲极地海区海水交换用示踪剂进行了研究, 建立了模式。图 1, 2 分别是由箱式模型中得出的上层水与下层水中 F-11, ^3H , ^3He 随年代(1950~1990 年)的分布。

从图 1, 2 明显看出, 在上层海水中 ^3H 在 1965 年,

MARINE SCIENCES, No. 4, Jul., 1993

1970年为最高浓度, ^3He 最大浓度是在1970年,F-11从1975年后呈直线增加,而在深层水中 ^3H 在1965~1975增加速率最大,1975年后浓度变化不太大, ^3He ,F-11则1970年后一直在增加。用它们研究海水交换结果见表5。

从表中可以看出,用化学示踪剂不仅可以比较精确地估算海水交换时间,而且还可得出水体运动方向,而这些海区海水温盐在年代上几乎看不出差别,如格陵兰海深水从1930~1990年盐度在34.928到34.929之间变动,温度在 $-0.88\sim-0.89^\circ\text{C}$ 之间变化。显然从温盐得不出海水交换的结论,可以看出化学示踪研究物理海洋学的巨大优越性。

化学示踪研究在我国物理海洋学中还是空白,应大力开创这方面研究,使化学海洋学这一新技术大大促进物理海洋学的发展。

4 化学海洋学的发展趋势

4.1 和生物、物理、地质、大气科学相互渗透,使化学海洋学成为研究其他学科强有力的手段,如全球变化研究中新生产,溶解有机碳等一系列新问题均是和生物学息息相关的重大问题,而化学示踪成为物理海洋学重要手段,海洋中碳及生源要素的循环是影响大气气候、大气化学的重要因子,海洋生物地球化学是其综合产物。

4.2 化学海洋学显著地分化,表现在化学海洋学的基础理论研究跟踪国际前沿——全球变化研究和某些专题的系统综合研究,其应用表现在传统的化学海洋学转入了海洋环境的调查评价,直接为石油、矿产、生物资源、海洋工程等开发服务,以及海水及海水养殖产品的综合利用和开发。

4.3 随着研究的深入,化学海洋学新分支逐渐形成,如全球变化化学海洋学、海洋气候化学、海洋化学资源学、海洋生物地球化学、海洋养殖化学、海洋药物化学、海洋界面化学等。一方面化学海洋学的分支逐渐形

成,极大丰富了化学海洋学的研究内容,另一方面,对一具体对象又需要化学海洋学各个分支与其他学科联合研究,形成化学海洋学全新的研究局面。

可以相信化学海洋学将会在全球变化研究中大显身手,得到迅猛的发展。

参考文献

- [1] 刘伟,吴功建,1991. 国外地质 5:1~3.
- [2] 宋金明,1991. 自然杂志 14(9):649~653.
- [3] 全国海岸带办公室《海洋化学调查报告》编写组,1990. 海洋化学调查报告,海洋出版社,104.
- [4] 宋金明,詹滨秋,1992. 海洋湖沼通报 1:21~27.
- [5] Bullister, J. L., R. F. Weiss, 1983. *Science* 221: 265-268.
- [6] Dugale, R. C., J. J. Goning, 1967. *Limnol. Oceanogr.* 12: 196-206.
- [7] Gauwet, G., 1991. *Mar. chem.* 32: 269-283.
- [8] Heize, CH, P. Schlosser, K. P. Koltermann *et al.*, 1990. *Deep-Sea Res.* 37(9): 1425-1453.
- [9] Knauer, G. A., D. G. Redalje, W. G. Harrison *et al.*, 1990. *Deep-Sea Res.* 37(7): 1121-1134.
- [10] Kumar, M. D., A. Rajendran, K. Somasurda *et al.*, 1990. *Mar. chem.* 31: 299-316.
- [11] Peterson, W. H., C. G. Rooth, 1976. *Deep-Sea Res.* 23: 273-283.
- [12] Report of working group 75, 1985. Oceanic CO_2 Measurements. Les Houches, France October.
- [13] Romankevich, E. A., S. V. Ljutsarev, 1990. *Mar. Chem.* 30: 161-178.
- [14] Smethie, W. M., Jr. H. G. Ostlund, H. H. Loosli, 1986. *Deep-Sea Res.* 33: 675-703.
- [15] WOCE Operations Manual, 1991. WOCE Report Woods Hole, U. S. A. 67/91.

